Origen de las propiedades magnetoeléctricas del Y_2CoMnO_6

II Congreso de

'Materiales para los retos de la sociedad'

Javier Blasco Carral

icma / Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón /

CSIC Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Universidad Zaragoza

Trabajo realizado por:

Caracterización de materiales mediante Técnicas de radiación de sincrotrón

icma
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

Joaquín García Gloria Subías J. Blasco

+

Jolanta Stankiewicz

En colaboración con:

NEUTRONS FOR SCIENCE

Alberto Rodríguez-Velamazán

Clemens Ritter

ICMAB

José Luis García-Muñoz

ALBA

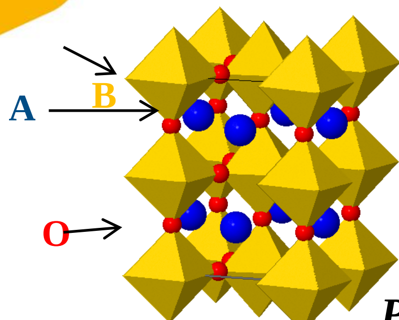
François Fauth

Esquema

- *Introducción:*
  - *Estructura y magnetismo de dobles perovskitas*
  - *Materiales multiferroicos: Definición y clasificación*
  - *Antecedentes en el estudio del Y_2CoMnO_6*
- *Propiedades del Y_2CoMnO_6:*
  - *Estructura cristalográfica y magnética.*
  - *Propiedades magnéticas*
  - *Propiedades eléctricas*
- *Conclusiones.*

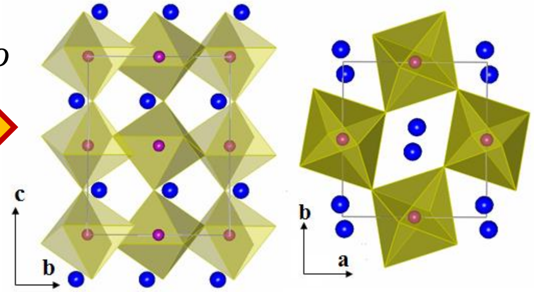
Introducción: estructura y magnetismo

✓ *Cristalográfica*



A pequeño

$a^+b^-b^-$



$\boldsymbol{Pm\bar{3}m}$

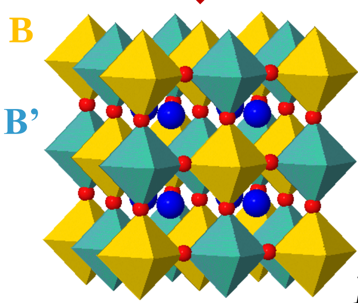
Perovskita simple
ABO_3

B diferentes (tamaño, carga)

Celda ortorrómbica
Pbnm

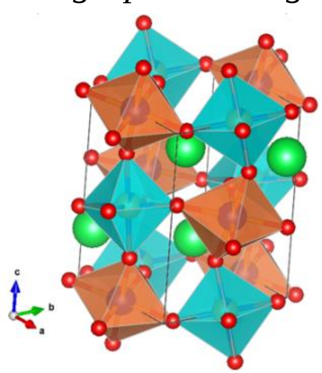
$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Subgrupo cristalográfico



$\boldsymbol{Fm\bar{3}m}$

Perovskita doble
$A_2BB'O_6$

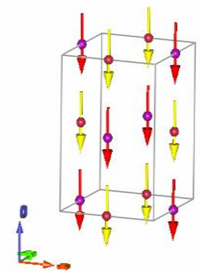


Celda monoclínica
$P2_1/n$

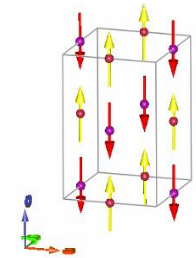
Antisite defects (ASD)
- **0 % → perovskita doble perfecta**
- **50 % → perovskita simple**

✓ *Magnética*

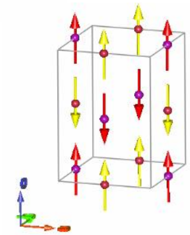
$\vec{k} = 0$



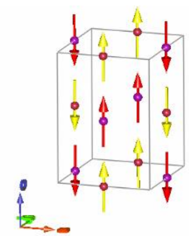
F



G

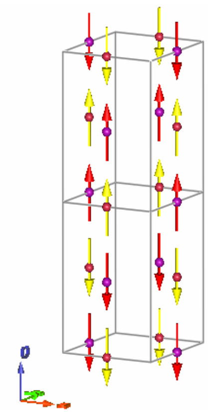


A



C

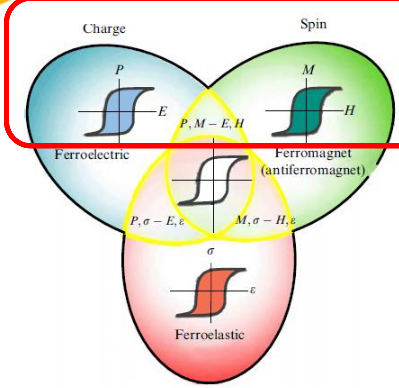
$\vec{k} = (0\ 0\ \frac{1}{2})$



E

Introducción: Materiales multiferroicos

✓ Coexistencia de al menos 2 fases ferro



Multiferroicos magnetoeléctricos:

☝ **Coexistencia de orden:** **eléctrico y magnético**

✌ **Acoplamiento entre ambas propiedades:** **acoplamiento magnetoeléctrico**

Conmutadores

Memorias

Sensores magnéticos

Cabezas lectoras

Transferencia de energía inalámbrica

Transistores de espín

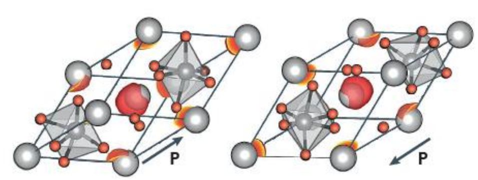
Nuevos dispositivos: Microondas, magnónicos, magnetofotónicos

Nuevos materiales multifuncionales

✓ Clasificación de materiales multiferroicos magnetoeléctricos:

🗁 **Tipo I:** Magnetismo y ferroelectricidad (FE) tienen diferentes orígenes.

- Temperaturas de transición muy diferentes (altas)
- Débil acoplamiento magnetoeléctrico



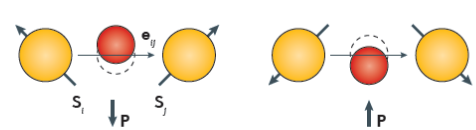
$BiFeO_3$

T_C=1103 K

T_N=643 K

🗁 **Tipo II:** El magnetismo causa la FE.

- Idénticas temperaturas de transición (bajas)
- Fuerte acoplamiento magnetoeléctrico



$TbMnO_3$

T_C=29 K

Introducción: Materiales multiferroicos

Orden tipo E ⟹ **Multiferroico tipo II**

✓ ***Cálculos ab-initio proponen la estabilización del orden magnético de tipo E en perovskitas simples y dobles con A^{3+} pequeño (A^{3+}=R^{3+} pesada o Y^{3+}).***

✓ ***Acoplado a dicho orden se produce polarización eléctrica (P) perpendicular a la dirección del orden magnético.***

✓ ***Dos ingredientes básicos:***

Interacciones magnéticas competitivas (FM-NN + AFM-NNN)

Desplazamientos de los O acoplados al giro de octaedros BO_6.

IOP Publishing — Journal of Physics: Condensed Matter
J. Phys.: Condens. Matter 20 (2008) 434208 (10pp) — doi:10.1088/0953-8984/20/43/434208

Microscopic mechanisms for improper ferroelectricity in multiferroic perovskites: a theoretical review

Silvia Picozzi[1], Kunihiko Yamauchi[1], Ivan A Sergienko[2,3], Cengiz Sen[2,3,5], Biplab Sanyal[4] and Elbio Dagotto[2,3]

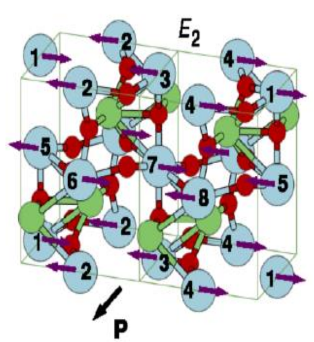
PHYSICAL REVIEW B 82, 134429 (2010)

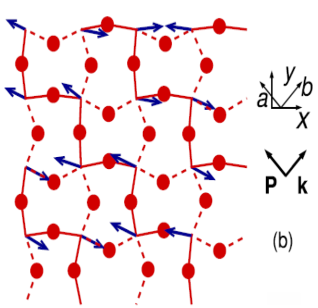
Theoretical prediction of multiferroicity in double perovskite Y_2NiMnO_6

Sanjeev Kumar,[1,2,3] Gianluca Giovannetti,[4] Jeroen van den Brink,[3] and Silvia Picozzi[4]
[1]*Institute Lorentz for Theoretical Physics, Leiden University, 2300 RA Leiden, The Netherlands*
[2]*Faculty of Science and Technology, University of Twente, P.O. Box 217, 7500 AE Enschede, The Netherlands*
[3]*Institute of Theoretical Solid State Physics, IFW Dresden, 01171 Dresden, Germany*
[4]*Consiglio Nazionale delle Ricerche-Istituto Nazionale per la Fisica della Materia (CNR-INFM), CASTI Regional Laboratory, 67100 L'Aquila, Italy*
(Received 13 November 2009; revised manuscript received 3 May 2010; published 18 October 2010)

✓ Ejemplo en perovskita simple:

fase ortorrómbica del **HoMnO₃** (T_c=26K) e **YMnO₃** (T_c=28K)





Introducción: Antecedentes Y2CoMnO6

Multiferroic behavior in the new double-perovskite Lu_2MnCoO_6

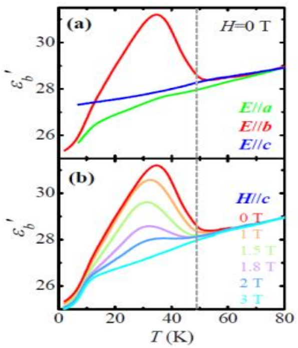
S. Yáñez-Vilar[1], E. D. Mun[2], V. S. Zapf[2], B. G. Ueland[3], J. Gardner[4,5], J. D. Thompson[3], J. Singleton[2], M. Sánchez-Andújar[1], J. Mira[6], N. Biskup[7], M. A. Señarís-Rodríguez[1], C. D. Batista[8]
[1]*Dpto. Química Fundamental U. Coruña, 15071 A Coruña (Spain)*
[2]*National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) Materials Physics and Applications - Condensed Matter and Magnetic Science (MPA-CMMS), Los Alamos National Lab (LANL) Los Alamos NM 98545 (USA)*
[3]*MPA-CMMS, LANL, Los Alamos, NM 87545 (USA)*
[4] *NIST Center for Neutron Research National Institute of Standards and Technology, 100 Bureau Drive Gaithersburg Maryland 20899 (USA)*
[5]*Indiana University, Bloomington, Indiana 47408 (USA)*
[6]*Dpto. Física Aplicada U. Santiago de Compostela 15782 Santiago de Compostela (Spain)*
[7]*Dpto. Tecnologías de la Información Inst. de Ciencia de Materiales 28040 Madrid (Spain)*
[8]*Theory division, LANL, Los Alamos, NM 87545 (USA)*

(Dated: May 12, 2011)

We present a new member of the multiferroic oxides, Lu_2MnCoO_6, which we have investigated using X-ray diffraction, neutron diffraction, specific heat, magnetization, electric polarization, and dielectric constant measurements. This material possesses an electric polarization strongly coupled to a net magnetization below 35 K, despite the antiferromagnetic ordering of the $S = 3/2$ Mn^{4+} and Co^{2+} spins in an ↑↑↓↓ configuration along the c-direction. We discuss the magnetic order in terms of a condensation of domain boundaries between ↑↑ and ↓↓ ferromagnetic domains, with each domain boundary producing a net electric polarization due to spatial inversion symmetry breaking. In an applied magnetic field the domain boundaries slide, controlling the size of the net magnetization, electric polarization, and magnetoelectric coupling.

✓ ***Primer hallazgo del orden E en una doble perovskita (eje c).***

✓ ***Anomalía en ε' acoplada al orden magnético dependiente de H_{ext}***



Estudio de Monocristal:
N. Lee et al., APL 104, 112907 (2014)

✓ *Comportamiento anisotrópico de ε'*

✓ *Confirma efecto magnetocapacitivo*

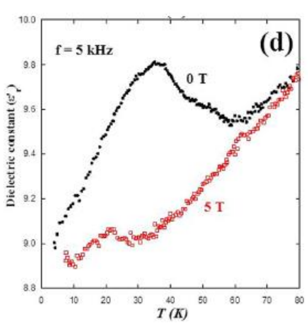
✓ ***No se observa FE***

APPLIED PHYSICS LETTERS **107**, 012902 (2015)

Evidence of large magneto-dielectric effect coupled to a metamagnetic transition in Yb_2CoMnO_6

J. Blasco,[1,a)] J. L. García-Muñoz,[2] J. García,[1] J. Stankiewicz,[1] G. Subías,[1] C. Ritter,[3] and J. A. Rodríguez-Velamazán[1,3]
[1]*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, CSIC-Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain*
[2]*Institut de Ciència de Materials de Barcelona, ICMAB-CSIC, Campus Univ. de Bellaterra, E-08193 Bellaterra, Spain*
[3]*Institute Laue Langevin, BP 156, 38042 Grenoble Cedex 9, France*

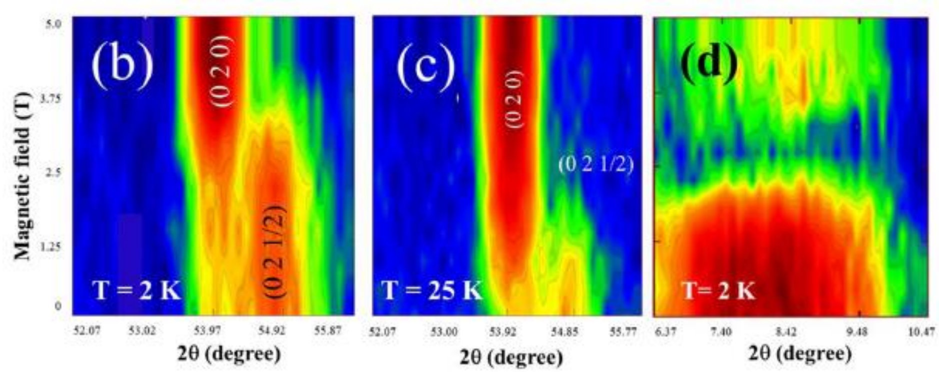
(Received 10 April 2015; accepted 25 June 2015; published online 6 July 2015)



✓ *Aumento de la casuística: Yb_2CoMnO_6 adopta el orden E*

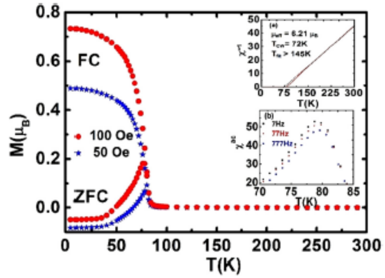
✓ *Efecto magnetocapacitivo explicado por transición metamagnética E→F*

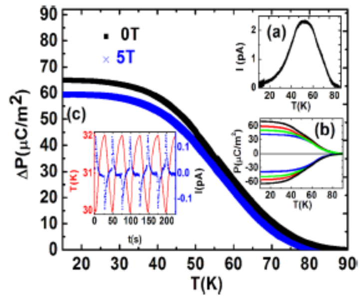
✓ ***No hay FE ¿Defectos?***



Y_2CoMnO_6: Antecedentes

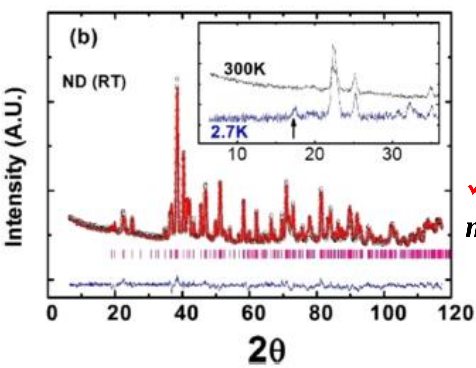
2013





✓ *Efecto piroeléctrico a similar temperatura que el orden magnético.*

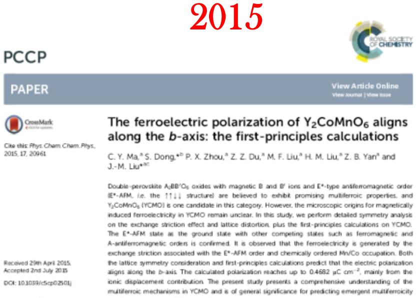
✓ *Acoplo magnetoeléctrico !*



✓ *Detectan un pico magnético no F.*

✓ *Presuponen un orden E. No muestran ajuste.*

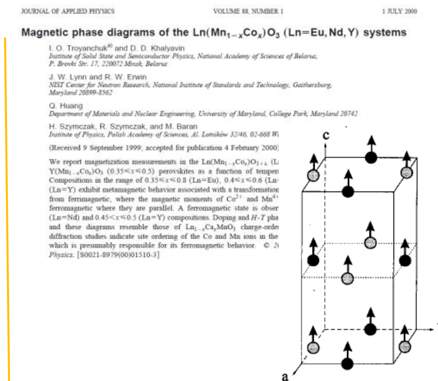
2015



✓ *Cálculos: Fase E más estable que F o A (fuerte competencia)*

✓ *P alineada con eje b y un valor de ~0.5 $\mu C/cm^2$ (~100 veces mayor que el dato experimental)*

PERO !!!



✓ *FM en el eje c.*

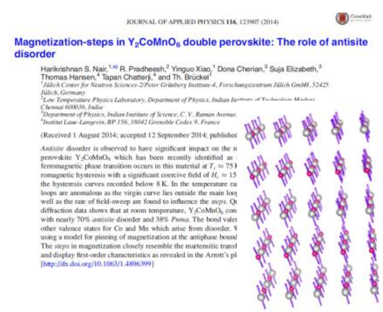
✓ *Muestra con vacantes catiónicas.*

✓ *Estequiometria Co/Mn~ 1*

✓ *FM perpendicular al plano ab.*

✓ *Muestra con gran desorden*

ASD~ 34%



✓ *FM en el eje c con 'canting'.*

✓ *Ajuste con dos fases:.*

- 38% Ortorrómbica sin ordenar

- 62% monoclínica con ASD~30%

✓ *Fuertes contradicciones entre trabajos.*

✓ *¿Diferentes muestras?*

¿Cuál es la estructura magnética del Y_2CoMnO_6 con la estequiometria adecuada? ¿Y sus propiedades?

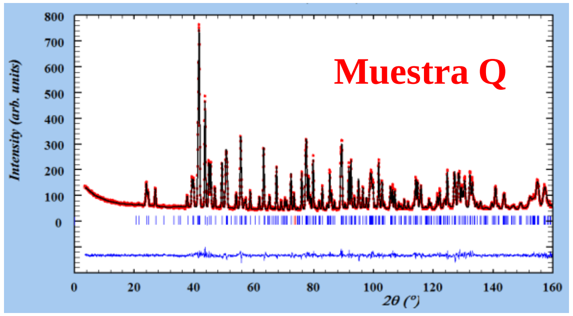
Y_2CoMnO_6: Muestras y estructura

✓ *Preparación de 3 muestras:*

1. *Muestra Q: 1250ºC→ 'Quench' al aire*
2. *Muestra M: 1250ºC→ 300º C a 5ºC/min*
3. *Muestra S: 1250ºC→ 300º C a 0.1ºC/min*

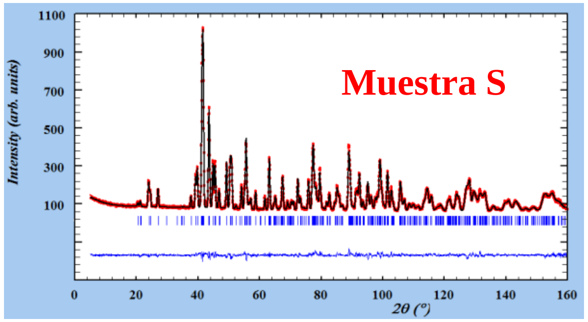
✓ *Composición química similar:*

Element	Nominal	Q-sample	M-sample	S-sample
Y	60.96	60.84±0.26	60.84±0.26	60.70±0.26
Co	20.20	20.15±0.19	20.17±0.19	20.26±0.19
Mn	18.84	19.01±0.20	18.99±0.20	19.04±0.20



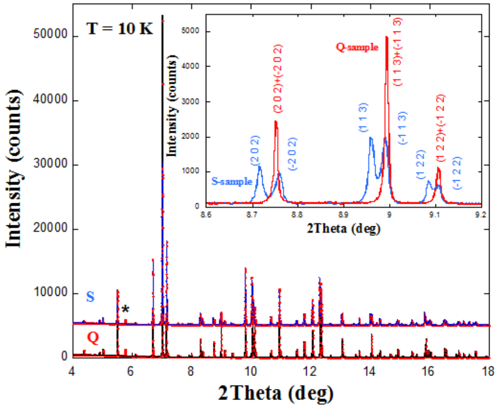
✓ *Difracción de neutrones a 300 K*

Determinación de ASD:
Muestra Q = 46.3(17)%
Muestra M = 21.1(9)%
Muestra S = 8.2(6) %



✓ *Distancias interatómicas → Mn^{4+}- O y Co^{2+}- O*

✓ *Homogeneidad de las muestras analizadas mediante XRD de alta resolución (HRXRD): Línea MSPD en ALBA-CELLS*

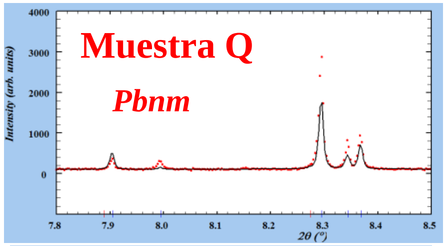


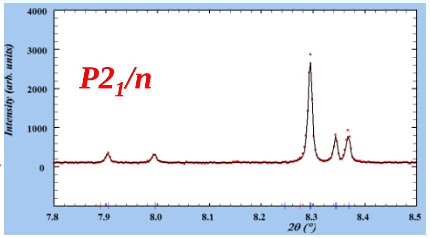
Picos estrechos ⇨ resolución instrumental

Disminución de la distorsión monoclínica al aumentar ASD:

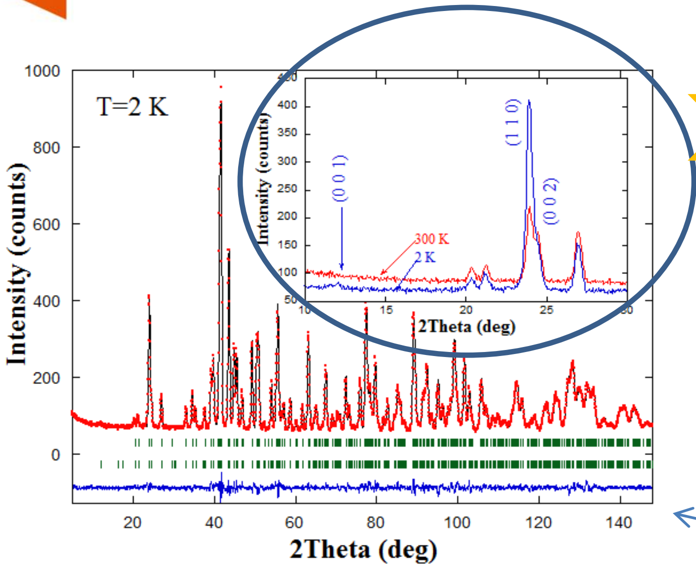
Muestra Q ⇨ β~90º (89.984º)

HRXRD determina que todas las muestras son monoclínicas





Y_2CoMnO_6: Estructura magnética



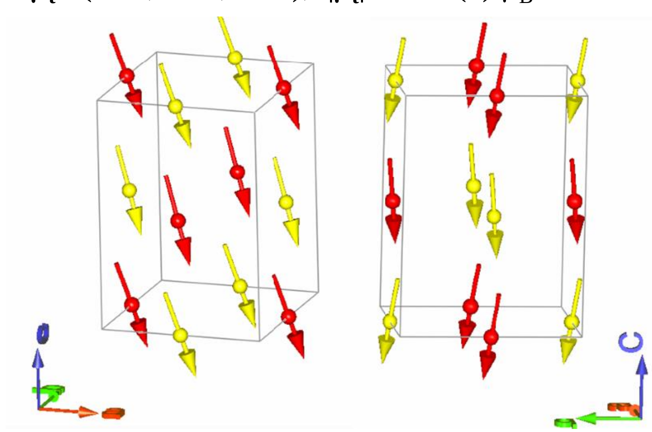
✓ *La comparación de los difractogramas de neutrones muestra:*

1. Todos los picos magnéticos siguen el vector $\vec{k} = 0$
2. Fuerte contribución FM en el eje c
3. Contribución FM en el plano ab.
4. Débil componente AFM en el plano ab

No hay Fase E

✓ Ajuste estable: $\mu_{Co}=\mu_{Mn}$ ➔ Co^{2+} y Mn^{4+} (HS) ➔ $3\mu_B$/at.

✓ Ajuste $\boldsymbol{\mu_t}$= (0.85, 0.33, 2.78); $|\boldsymbol{\mu_t}|$ = 2.92(2) μ_B/at.



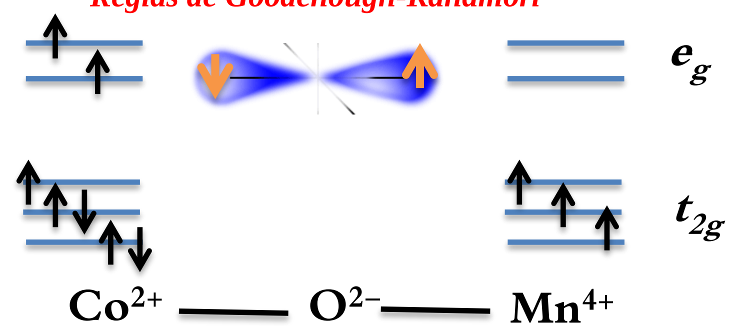
✓ ***Análisis de Simetría:***

Base vectors for sites (2d) and (2c)

Γ_v	1	2_y	Co(1)	Co(2)	Mn(1)	Mn(2)	Orden	Signo opuesto
Γ_1	1	1	(100) (010) (001)	(-100) (010) (00-1)	(100) (010) (001)	(-100) (010) (00-1)	Ax Fy Az	C_x G_y C_z
Γ_3	1	-1	(100) (010) (001)	(100) (0-10) (001)	(100) (010) (001)	(100) (0-10) (001)	Fx Ay Fz	G_x C_y G_z

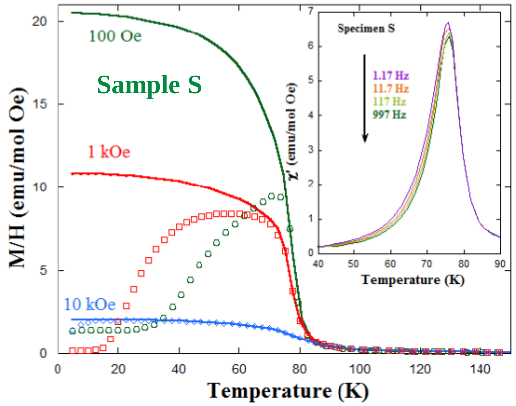
Co(1)= ½ 0 0; Co(2)= 0 ½ ½; Mn(1)= ½ 0 0; Mn(2)= ½ 0 ½

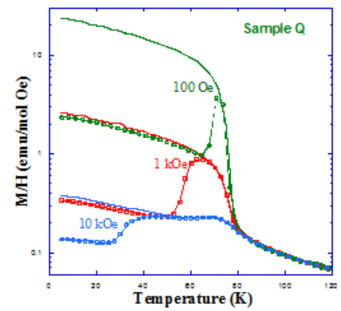
Reglas de Goodenough-Kanamori

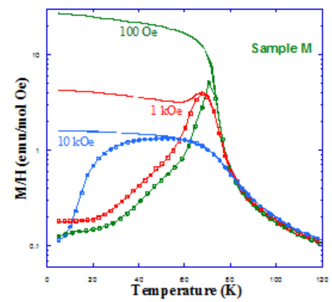


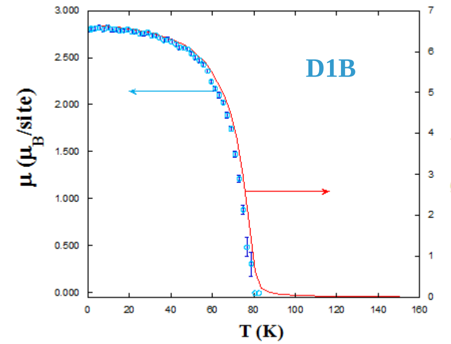
Y_2CoMnO_6: propiedades magnéticas

✓ Irreversibilidad ZFC-FC









✓ *Las curvas de imanación dependen de la historia magnética de la muestra.*

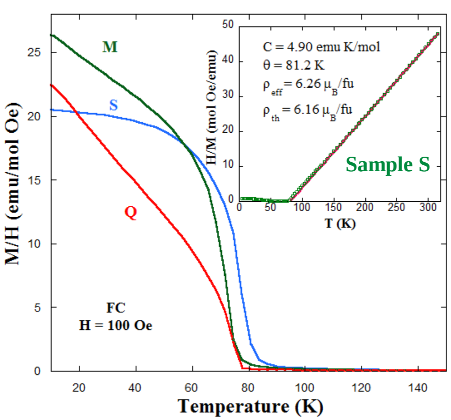
✓ *Ligera dinámica en la transición.*

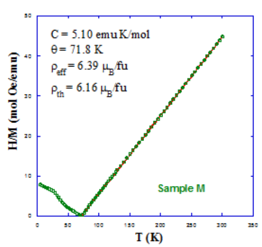
✓ *Contribución de dominios magnéticos anclados.*

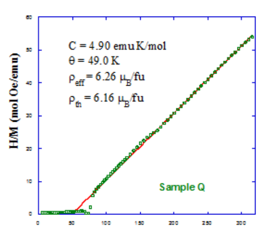
✓ *La evolución en temperatura de los momentos refinados por neutrones mimetiza la curva de imanación.*

✓ *T_C~78 K*

✓ Efecto de los ASD en M(T)





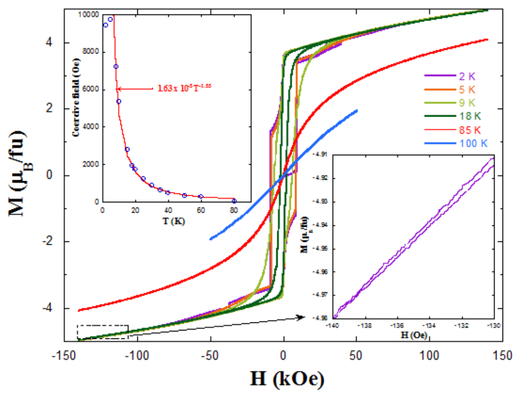


✓ *T_C depende poco de los ASD*

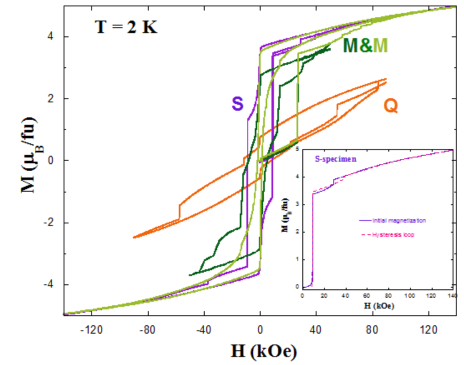
✓ *T> T_C sigue la ley de Curie-Weiss con interacciones FM*

Specimen	Cooling conditions	ASD (%)	C (emu K/mol)	θ (K)	ρ_{eff} (μ_B/fu)
S-sample	0.1°/min	8.2	4.90	81.2	6.26
M-sample	5°/min	21.1	5.10	71.8	6.39
Q-sample	quench	46.3	4.90	49.0	6.26

Y_2CoMnO_6: propiedades magnéticas

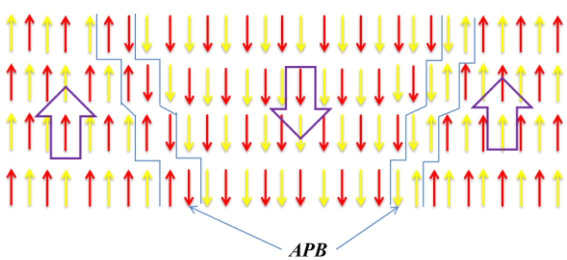


- ✓ *Imanación espontánea a $T<T_C$.*
- ✓ *$H_C \propto T^{3/2}$ para $T > 8$ K. Expansión de los ejes donde se ordenan los momentos.*
- ✓ *No hay saturación para $\mu_0H=14$ T.*
- ✓ *A bajos H ⟶ $M \propto$ ASD.*
- ✓ ***Saltos evidencian avalanchas magnéticas.***



Hipótesis: *Existencia de 'antiphase boundaries'*

ASD
- *d=1 ⇨ Defecto puntual*
- *d=2, 3 ⇨ APB*

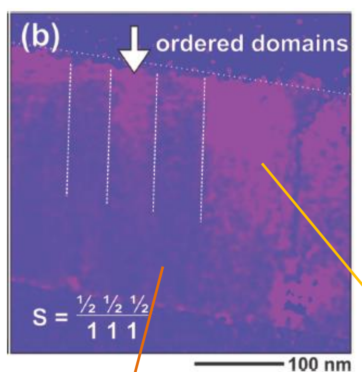


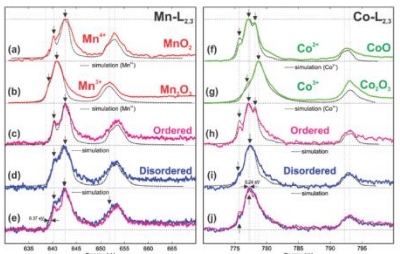
Interacciones de superintercambio AFM:

Mn^{4+}-O-Mn^{4+} + Co^{2+}-O-Co^{2+} ⇨ Fuerte anclaje de dominios

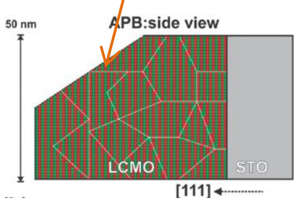
Hallados en sistemas similares: La_2CoMnO_6

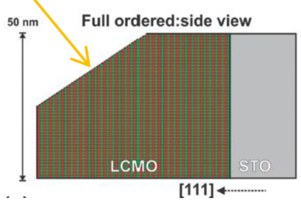
Nanoscale, 2015, 7, 9835





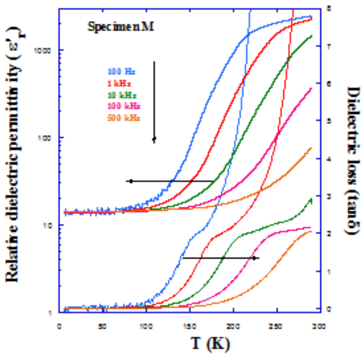
✓ *Regiones ordenadas y desordenadas con las mismas especies iónicas.*





Y_2CoMnO_6: propiedades eléctricas

✓ ***Permitividad dieléctrica***



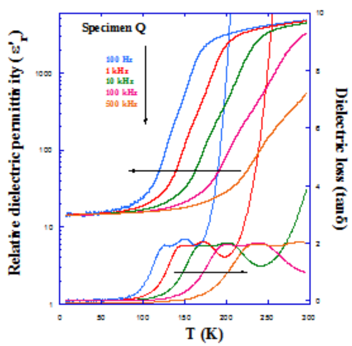
✓ ε_r' cte. a bajas temperaturas (~ 13).

✓ Saltos de ε_r' acoplados a pico en tanδ.

✓ Fuerte dependencia con la frecuencia

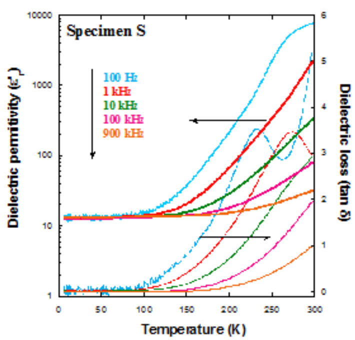
Mecanismos de barrera.

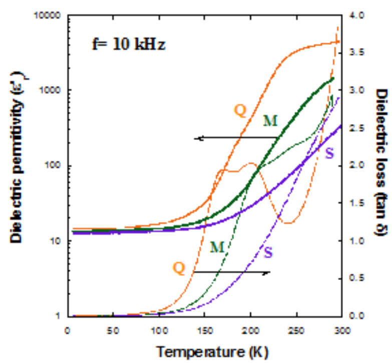
Contribuciones Maxwell-Wagner.



✓ Cambios en $\varepsilon_r'(T) \propto 1/ASD$

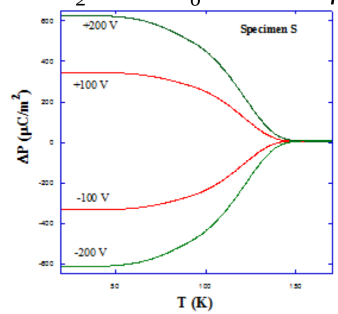
✓ ***No hay anomalías en T_C***

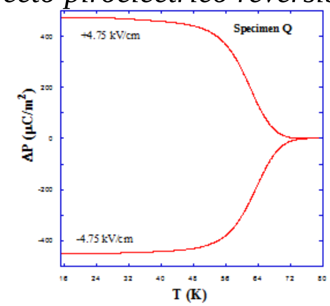




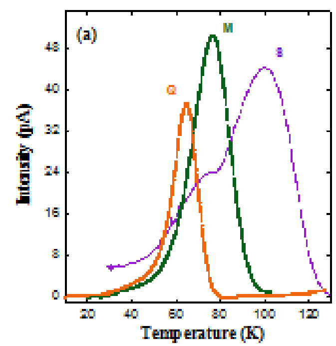
✓ ***Corriente piroeléctrica***

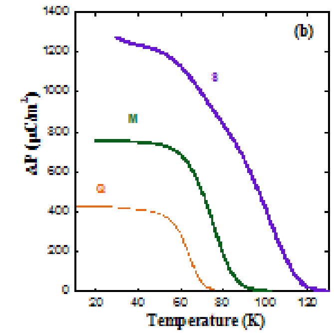
Y_2CoMnO_6 muestra efecto piroeléctrico reversible.



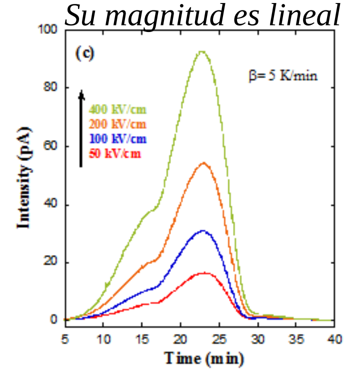


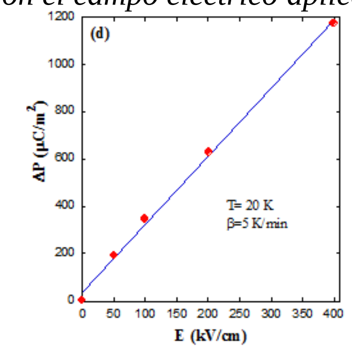
La corriente piroeléctrica depende del tipo de muestra.





Su magnitud es lineal con el campo eléctrico aplicado.

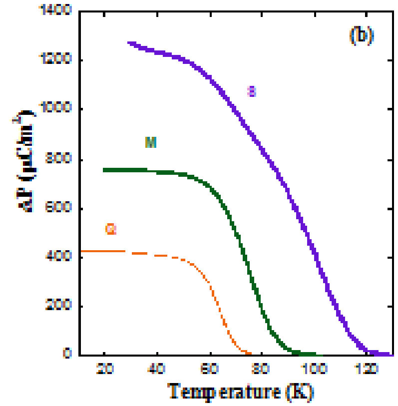


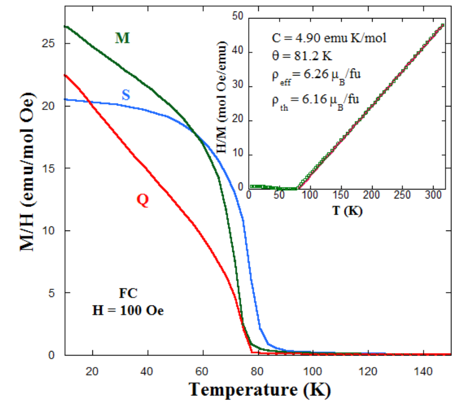


Y_2CoMnO_6: efecto piroeléctrico

¿Transición ferroeléctrica en el Y_2CoMnO_6?

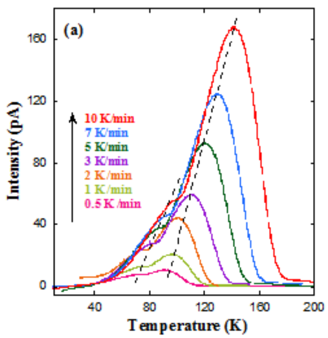
¿Acoplada al orden magnético?

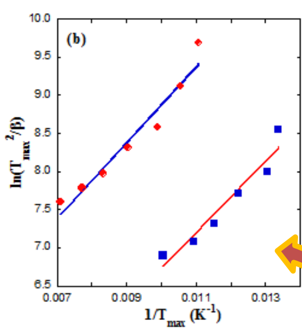


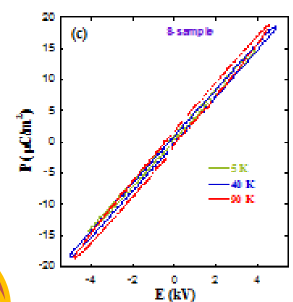


Diferente comportamiento de las dos transiciones. Acople casual!

La corriente piroeléctrica depende de la dinámica de la medida!







Posición del pico sigue el modelo de Bucci

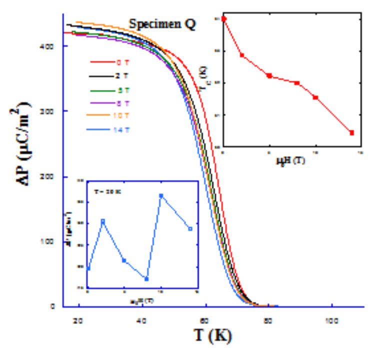
$$\frac{U}{k_B} = \frac{1}{\beta\tau^0} e^{\left(\frac{-U}{k_B T_{max}}\right)} T_{max}^2$$

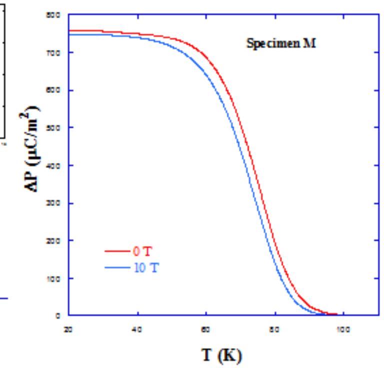
Ciclos de histéresis

Dieléctrico

Depolarización estimulada térmicamente ➪ Dipolos asociados a defectos

✓ Acoplamiento magnetoeléctrico



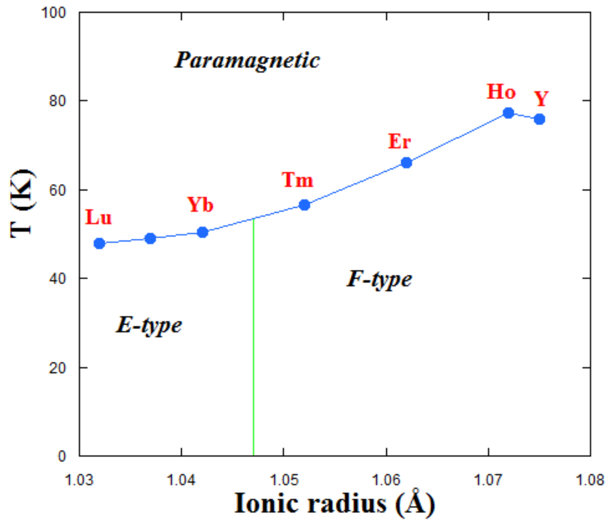


Despreciable

Orígenes diferentes para las polarizaciones eléctrica y magnética

CONCLUSIONES: Diagrama de fases

☝ **Estructuras tipo F y E compiten en R_2CoMnO_6. Dependencia con r_R^{3+}:**



✓ *Fase F prevalece para* $r_R^{3+} \geq 1.052$

✓ *Fase E prevalece para* $r_R^{3+} \leq 1.042$

✓ *Y_2CoMnO_6 es un ferromagneto colineal.*

✌ **$\vec{P}$ asociada a defectos ⇨No transición ferroeléctrica⇨No multiferroico.**

¡Muchas Gracias por vuestra atención!